

# Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyaninfarbstoffe (Auszug)\*

Von Dr. J. GÖTZE und Dr. H. SOCHER

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Otto Perutz, Trockenplattenfabrik München G.m.b.H.

Die Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Sensibilisierung hat seit etwa 1936, vor allem ausgelöst durch die Untersuchungen von Scheibe u. Mitarb.<sup>1)</sup>, neue Erkenntnisse über die Lichtabsorption, den molekularen Zustand der Sensibilisatoren, den Aufbau der Adsorptionsschichten und den Energieübertragungsprozeß geliefert.

Gleichzeitig wurden durch die organisch-präparative Breitenarbeit physikalisch-chemische Probleme angeschnitten, welche Reaktionskinetik, Molekülbau und Farbe betreffen. Eine engere Wechselwirkung beider Forschungsrichtungen scheint sich anzubahnen. Diesem Umstand sucht der folgende Bericht Rechnung zu tragen, soweit die Literatur dazu Ansätze enthält.

## A. Synthese.

(Bearbeitet von Dr. J. Götze.)

### I. Allgemeines.

Zur Herstellung der verschiedenen Cyaninfarbstoffklassen sind zahlreiche Verfahren ausgearbeitet worden. In der vorliegenden Arbeit soll weniger Wert auf eine vollständige Aufzählung aller bisher bekanntgewordenen Farbstoffe gelegt, sondern vielmehr ein möglichst vollständiger Überblick über die zur Farbstoffherstellung vorhandenen Methoden gegeben werden, um so einmal eine Reihe von Fragen zu beleuchten, zu deren Beantwortung unsere Kenntnisse heute noch nicht ausreichen, deren Bearbeitung aber auch außerhalb der daran besonders interessierten Industrie sehr erfreulich wäre.

## II. Darstellungsverfahren der einzelnen Cyaninfarbstoffklassen.

### 1. Pseudocyanine (2,2'-Monomethin-cyanine).

Es werden sämtliche praktisch brauchbaren Darstellungsverfahren beschrieben, aber keines ist zur Darstellung sämtlicher Farbstoffe dieser Gruppe geeignet. Den breitesten Anwendungsbereich besitzen das Amylnitritverfahren, die Reaktion zwischen 2-Alkylmercapto-Verbindungen mit 2-Methyl-cycloammonium-Salzen und, für den Chinolinkern enthaltende Farbstoffe, die Umsetzung von 2-Methyl-cycloammonium-Salzen mit 2-Jod-chinolin-jodalkylat. Gerade diese zuletzt genannte und älteste Synthese brachte bei ihrer Ausdehnung auf 2-Äthyl-cycloammoniumsalze überraschende Ergebnisse. Ähnlich dem 2-Jod-chinolin reagiert 2-Jod-pyridin, während sich z. B. auf 2-Jod-benzthiazol diese Reaktion nicht anwenden läßt.

### 2. Isocyanine (2,4'-Monomethin-cyanine).

An dem alten Verfahren, 2-Methyl-Quartärsalze mit Chinolinsalzen umzusetzen, wurden einige Verbesserungen vorgenommen. Einzelne Verfahren zur Darstellung von Pseudocyaninen lassen sich auch zur Darstellung der Isocyanine verwenden.

### 3. Carbocyanine.

Vor allem aber die für die Praxis besonders wichtigen Carbocyaninsynthesen bringen eine Fülle interessanten, zurzeit aber noch völlig ungeordneten Materials. Noch gar keine systematischen Untersuchungen liegen vor über den Einfluß der Lösungsmittel, Kondensationsmittel und die Art der Quartärsalze (ob Halogenid oder z. B. Methyl- oder Äthylsulfat) bei der Synthese mit Orthoameisensäureester und seinen Analogen. Sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Farbstoffe können mit Hilfe von Diphenylformamidin und analogen Verbindungen, Alkyl-isothioaniliden sowie Säurechloriden erhalten werden. Die letzten beiden Körperklassen dienen besonders zur Synthese mesosubstituierter unsymmetrischer Carbocyanine. Eine der ältesten Carbocyaninsynthesen, nämlich mittels Trihalogenmethan, die sich aber zur Synthese der wertvollsten substituierten Thio- und Selenocarbocyanine als nicht brauchbar erwies, diente neuerdings zur Synthese von Imidazolcarbocyaninen<sup>2)</sup>.

\* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beilage zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 40“ und hat einen Umfang von 28 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 25. November 1940 Sonderpreis von RM. 8,60 statt RM. 4,80. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 85, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 52, 631 [1939], sowie 50, 212 [1937].

<sup>2)</sup> F. P. 845819 (I. G.).

### 4. Infrarot-Farbstoffe.

Einige bedeutende Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen dieser Gruppe stammen von W. König, so die Darstellung von Pentamethin-Farbstoffen mittels Äthoxy-acrolein-acetal, und von Hepta-, Nona- und Undeca-methin-cyaninen mit Hilfe von Furfural, Furfur-acrolein und Furfurylpentadienal. Die zuletzt genannten Synthesen liefern in der Methinkette acetylierte Farbstoffe, aber auch die nicht acetylierten Nona- und Undeca-methinfarbstoffe sind in letzter Zeit bekanntgeworden.

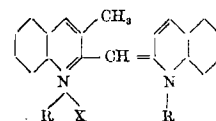
### 5. Neo-cyanine.

Diese Farbstoffklasse entsteht vorwiegend bei der Reaktion zwischen Orthoameisenester und 2- oder 4-Methyl-cycloammonium-Salzen in basischer, ganz besonders aber in saurer Lösung.

## III. Farbe und Konstitution.

Die grundlegenden Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Cyaninfarbstoffen sind bekannt. Die Fülle der zur Verfügung stehenden Materials erlaubt aber, über diese Grundregeln hinaus noch weitere Einblicke in die genannten Beziehungen zu erhalten.

Der verschiedenartige Einfluß von Methyl-, Äthyl- oder Methylengruppen als Substituenten in der Methinkette ist in einer Tabelle zusammengestellt, die im Original eingesehen werden muß. Die Angliederung von Benzringen wirkt i. allg. farbvertiefend, kann u. U. aber auch auf die Farbe ohne Einfluß bleiben oder gar farbaufhellend wirken. So zeigt das 3,4-Benzchinopseudocyanin gegenüber dem unsubstituierten Farbstoff keine Verschiebung des Absorptionsmaximums. Dagegen absorbiert das von Scheibe beschriebene 3-Methyl-chinopseudocyanin um fast 10 m $\mu$  tiefer als der unsubstituierte Farbstoff<sup>3)</sup>.



Durch geringere Intensität der Absorption unterscheiden sich dagegen sowohl 3-Methyl- als auch 3,4-Benz-chinopseudocyanin wesentlich vom einfachen oder 4-Phenyl- und 5,6-Benz-chinopseudocyanin. Ebenso ist die Absorptionsintensität von 3,4,3',4'-Dibenz-pinacyanol auffallend schwächer als die von Pinacyanol oder 5,6,5',6'-Dibenz-pinacyanol<sup>4)</sup>. Substituenten in 3-Stellung des Chinolinringes dürften somit einen besonderen Einfluß auf den Zustand der Farbstoffe in Lösung ausüben<sup>5)</sup>.

Diese Zusammenstellungen und Vergleiche können noch beliebig erweitert werden. Es sollte hier nur gezeigt werden, daß es auf dem behandelten Gebiet zahlreiche Tatsachen gibt, die in den bisher bekannten zusammenfassenden schematischen Darstellungen der Chemie der Cyaninfarbstoffe übergangen werden. Gerade diese Erscheinungen aber sind es, die zu neuen und genaueren Vorstellungen über Bildungsmechanismus und Bau der Cyaninfarbstoffe den Weg weisen.

## B. Physikalisch-Chemische Probleme.

(Bearbeitet von Dr. H. Socher.)

### I. Farbstoffe in Lösungen.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen von Scheibe und Mitarbeitern besteht in der sicheren Feststellung der Tatsache, daß insbesondere in wäßrigen Lösungen eine reversible Polymerisation der Cyaninfarbstoffe stattfindet. Es treten im Gleichgewicht miteinander monomolekulare, dimolekulare und höhermolekulare Formen auf. Diese lassen sich an der Verschiedenartigkeit ihrer Absorptionsspektren erkennen. Bisher sind 2 Typen allgemeineren Charakters sicher bekannt. Für den einen dient Pinacyanolchlorid, für den anderen Pseudocyaninchlorid als Beispiel.

Das Absorptionsspektrum der monomolekularen Farbstoffform liegt gewöhnlich in alkoholischer Lösung vor. Sein Hauptmaximum ist die sog.  $\alpha$ -Bande, welche nach kürzeren

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 52, 631 [1939].

<sup>4)</sup> Photographische Ind. 1936, 709.

Wellenlängen zu von der oft nur aus Schulter ausgebildeten  $\beta$ -Bande begleitet wird. Die  $\alpha$ -Bande findet sich in verdünnten wäßrigen Lösungen wieder, tritt aber bei steigender Konzentration hinter der stärker werdenden  $\beta$ -Bande zurück, die von der dimolekularen Form herrührt. Bei noch höheren Konzentrationen machen sich höhermolekulare Farbstoffformen durch eine dritte Bande bemerkbar, welche beim Pinacyanol kurzwelliger, beim Pseudocyanin aber langwelliger als die monomolekulare Bande liegt. Alle diese Banden zeigen die übliche Gestalt mit Ausnahme der letztgenannten, die ganz besonders schmal ist und eine ungewöhnlich hohe Extinktion aufweist.

Neben der freiwilligen gibt es auch eine erzwungene Teilchenvergrößerung. In wäßriger Lösung tritt sie auf bei Zugabe von Salzen, z. B. von Kaliumbromid, Ammonsulfat u. ä., in polaren organischen Lösungsmitteln (Alkohol) bei Zugabe nichtpolarer Stoffe (z. B. Benzol).

Die Hochpolymeren vom Typ des Pseudocyanins zeigen eine Reihe optischer Besonderheiten. Beim Einstrahlen von Licht, besonders in der schmalen dritten Bande, zeigt sich eine fast an der gleichen Stelle liegende Resonanzfluoreszenz hoher Intensität, die äußerst empfindlich gegen Löschung durch Fremdmoleküle ist. So gibt z. B. schon 1 Molekül Brenzcatechin auf  $10^3$ – $10^6$  Moleküle Pseudocyanin meßbare Löscheffekte. Die konzentrierten Lösungen des Pseudocyanins, die übrigens durch hohe Viskosität auffallen, zeigen alle Erscheinungen von Strömungsdoppelbrechung und -dichroismus. Die systematische Untersuchung der Strömungsanisotropie-Erscheinungen und der Resonanzfluoreszenz mit Hilfe polarisierten Lichtes führten Scheibe zu dem Schluß, daß die verschiedenen Absorptionsakte und die Fluoreszenzemission an gewisse Richtungen schon innerhalb des Einzelmoleküls gebunden sind.

Optische Besonderheiten zeigen sich auch an Gemischen zweier reversibel polymerisierter Farbstoffe. Diese bilden „Mischpolymerisate“, deren Riesenmoleküle als neue selbständige Absorptions- und Fluoreszenzeinheiten in Funktion treten. Das schließt man daraus, daß solche Mischungen nicht mehr die Absorptionsbanden der hochpolymeren Einzelfarbstoffe erkennen lassen, sondern daß eine neue Mischbande auftritt. Deren Maximum liegt zwischen den Maxima der Einzelfarbstoffe. Intensität, Halbwertsbreite und spektrale Lage des Maximums hängen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Gemisches ab.

Zwischen den Formen verschiedener Molekülgröße in rein wäßriger Lösung bestehen reversible Gleichgewichte, welche sehr stark temperaturabhängig sind. Mit steigender Temperatur verschwinden die höherpolymeren Formen, und die Viskosität der Lösung wird herabgesetzt. Abkühlung bewirkt das Gegenteil. Ein bestimmter Zustand einer Farbstofflösung ist demnach stets durch gleiche Werte von Absorption, Leitfähigkeit, Viskosität usw. gekennzeichnet.

Die Größe des Polymerisationsgrades läßt sich durch Anwendung der Gesetze des beweglichen Gleichgewichtes auf das optische Beobachtungsmaterial ermitteln. Auf diesem Wege sind die Doppelmoleküle nachgewiesen worden, und für die höhermolekularen Formen wurden Mindestgrößen von 150 bis 500 Einzelmolekülen als untere Grenze sichergestellt. Auf Grund der Versuche über die Löschung der Resonanzfluoreszenz sind jedoch Aggregate von  $10^3$ – $10^6$  Molekülen existenzfähig.

Über den Mechanismus der Teilchenvergrößerung war man zunächst verschiedener Meinung. Nach Jelley stellen die Polymerisationsprodukte fadenförmige Kristalle dar. Dann müßten deren Lösungen den Gesetzen gesättigter Lösungen gehorchen. Von Scheibe u. Mitarb. ist eingehend gezeigt worden, daß das nicht der Fall ist, wenigstens für Leitfähigkeit, Verteilungskoeffizient und Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorption. Die Riesenmoleküle bilden also nicht eine selbständige neue Phase aus Kristalliten und assoziierter Farbstoffmoleküle, sondern es handelt sich um kolloide Lösungen großer Kationenaggregate, in denen der überwiegende Anteil der Anionen frei beweglich bleibt. Dies wird bestätigt durch die Einflüsse, welche die Konstitution der Farbstoffkationen auf die Temperaturkonzentrationsabhängigkeit der Polymerisation ausübt. Die Anionen sind in dieser Hinsicht unwirksam; ihr Einfluß erstreckt sich vielmehr auf die Löslichkeit. Die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Formen überhaupt ist ebenfalls stark konstitutionsbedingt. Wesentlich ist vor allem die Ausbildung großer ebener Molekülflächen in

gestreckter Anordnung. In vollem Umfang läßt sich dieses Fragegebiet noch nicht übersehen. Erheblich weniger konstitutionelle Hemmungen stehen offenbar der Doppelmolekülbildung entgegen.

Die bindenden Kräfte der Polymerisation sind van der Waalssche Kräfte, wahrscheinlich in erster Linie Dipol- und Dispersionskräfte. In den Doppelmolekülen denkt man sich zwei Einzelmoleküle mit ihren Flächen unter dem Einfluß dieser Kräfte zusammengelagert. Zahlreiche Doppelmoleküle „geldrollenartig“ aneinandergereiht, ergeben die fadenförmigen Riesenmoleküle der hochkonzentrierten Lösungen. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Kräfte, welche die Polymerisate zusammenhalten, nicht einheitlicher Natur sind und an verschiedenen Stellen des Moleküls in verschiedener Art und Weise angreifen.

Ähnlich eingehende Untersuchungen über die hochmolekularen Formen des Pinacyanols fehlen bisher.

## II. Adsorbierte Farbstoffe.

Bei der Adsorption der Cyaninfarbstoffe an festen Substraten taucht die Frage auf, ob die Polymerisationserscheinungen bei der Grenzflächenverdichtung des Farbstoffs auch vorhanden sind. Aus dem Absorptions- bzw. Remissionsspektrum erkennt man, daß Einzelmoleküle und hochpolymere Aggregate in der Adsorptionsschicht vorhanden sind. Konzentration des Farbstoffes in der Lösung, aus der adsorbiert wird, Polarität des Adsorbens, Farbstoffkonstitution und Miteinbau von Fremdmolekülen bestimmen die Struktur der Adsorptionsschicht im Einzelfall. Allgemein unterstützt die adsorptive Bindung die Polymerisation.

Bei der Adsorption tritt eine Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber der Lösung ein: Das Absorptionsmaximum der monomolekularen Form ist um 20–60 m $\mu$ , das der Polymeren nur 5–10 m $\mu$  nach Rot verschoben. Diese Verschiebungen entsprechen den Differenzen zwischen Sensibilisierungsmaxima und Absorptionsmaxima in Lösung. Die charakteristischen Absorptionseigenschaften treten in der Adsorptionsschicht offenbar nur hervor, wenn Wasser zwischen den Farbstoffmolekülen mit eingelagert wird; bei Abwesenheit von Wasser verändert sich die Lichtabsorption grundlegend. Bei gelatinefreiem Bromsilber ist auch die Sättigung der Adsorption je nach dem Lösungsmittel verschieden. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Orientierung der Moleküle zur Schwingungsrichtung einfallenden Lichtes ist ebenfalls vorhanden.

Untersuchungen über die Struktur der Adsorptionsschicht erstrecken sich vor allem auf Besetzungsdichte und Molekülorientierung. An Glimmer und an Bromsilber ergeben sich für den Flächenbedarf eines Farbstoffmoleküls größenordnungsmäßig gleiche Werte (60–70 Å<sup>2</sup>). Die Farbstoffmoleküle stehen senkrecht zur Phasengrenzfläche, aber nicht in dichtestmöglicher Packung, sondern im Abstand bestimmter Gitterebenen. Innerhalb dieser Ebenen haften die Farbstoffmoleküle mit ihren N-Atomen an Punkten fest, welche im vollständigen Gitter von Kationen besetzt sind. Für die Fadenmoleküle kommt man bei hexagonaler Anordnung der Haftstellen auf diese Weise zu zickzackförmigen (nach Scheibe am wahrscheinlichsten) oder zu treppenförmigen Modellen. Die Adsorptionsschicht erteilt den adsorbierenden Teilchen bei voller Sättigung nach außen gänzlich hydrophoben Charakter. Infolge der starken Nebenvalenzkräfte zwischen den homöopolaren Stellen der Moleküle läßt sich in gewissen Fällen noch eine zweite Lage von Farbstoffmolekülen aufbringen, so daß insgesamt eine zweistufige Adsorptionisotherme beobachtet werden kann.

## III. Sensibilisierung.

Wichtig ist hier in erster Linie die nun auch für basische Sensibilisatoren gesicherte Feststellung von der Übereinstimmung des Sensibilisierungs- mit dem Absorptionsspektrum im adsorbierten Zustand. Dies gilt für die Maxima wie für den speziellen Kurvenverlauf. Im einzelnen kann geschlossen werden, daß sowohl Einzelmoleküle als auch polymere Aggregate an der Sensibilisierung teilnehmen. Schwarz unterscheidet demgemäß zwei Typen der Sensibilisierung, nämlich eine Sensibilisierung erster Art (monomolekulare Form) und eine solche zweiter Art (polymere vom

Typ des Pseudocyanins). Alle Sensibilisatoren aus der Klasse der Cyaninfarbstoffe geben Sensibilisierungen erster Art, während das Auftreten der zweiten Art zwar sehr verbreitet zu sein scheint, aber doch nicht ganz allgemein nachgewiesen ist. Das liegt daran, daß nicht nur ein in weitem Umfang abgestufter und in seinen Einzelheiten noch unerforschter Einfluß der Farbstoffkonstitution wirksam wird, sondern daß auch häufig einschränkende Bedingungen bei der Anfärbung des Halogensilbers eingehalten werden müssen. In diesem Sinne ist die Konzentration des Sensibilisators wichtig, ebenso die Anfärbedauer, die Halogenionenkonzentration der Emulsion und vor allem eine zweckentsprechende Zusammensetzung und „Formierung“ des Adsorbens.

Die schon durch ihre Lichtabsorption auffallenden Mischpolymerisate verhalten sich auch in der Sensibilisierung wie neue Einheiten; das Sensibilisierungsmaximum liegt dementsprechend zwischen denen der Komponenten an einer Stelle, welche von deren Mischungsverhältnis abhängt.

Der Verlauf der Gesamtfarbenempfindlichkeit (gemessen z. B. hinter Gelbfilter) gestattet eine Unterscheidung zwischen Sensibilisierung erster und zweiter Art nicht mehr. Die Farbenempfindlichkeit steigt kontinuierlich mit steigender Anfärbung des Halogensilbers. Eine Sättigung tritt selten auf, meist jedoch ein Maximum, u. zw. schon bei Farbstoffkonzentrationen, die weit unterhalb der Sättigung der Adsorption liegen. Ein zweiter Anstieg der Sensibilisierung findet nicht statt.

## Die photochemischen Reaktionen der Halogene mit aliphatischen Kohlenstoffverbindungen II.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. HANS-JOACHIM SCHUMACHER, Inst. f. physikal. Chemie, Frankfurt a. M.

In einer früheren Arbeit (I) war ausgeführt worden, daß sich die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Kohlenstoffverbindungen durch allgemein gültige Reaktionsschemata darstellen lassen. Auf Grund einer Anzahl quantitativ durchgeführter reaktionskinetischer Untersuchungen entsprechender Reaktionen war gezeigt worden, daß die Hauptreaktionen der verschiedenen Reaktionstypen stets die gleichen waren, und daß lediglich die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen in den einzelnen Fällen häufig voneinander abweichen. Hierdurch werden die verschiedenen großen Quantenausbeuten und die häufig voneinander abweichenden Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Reaktionen bedingt.

Es war zwischen folgenden Reaktionstypen<sup>2)</sup> unterschieden worden:

I. Die Überführung einer C—H- in eine C—Hal-Bindung (Substitution) bzw. die Überführung einer Halogen, C—Hal-, in eine andere Halogen, C—Hal'-Bindung;

II. Die Überführung einer C=C-Doppelbindung in die entsprechende gesättigte Halogenverbindung (Addition) und

III. Die Überführung einer C≡C-Dreifachbindung in eine entsprechende Doppelbindung (C=C).

Hal Hal

In allen Fällen bestand die Primärreaktion in einer durch das absorbierte Licht hervorgerufenen Dissoziation der Halogenmoleküle in Atome, die je nach den Wellenlängen entweder spontan oder nach Stoß mit einem zweiten beliebigen Molekül erfolgt. Im ersteren Falle ist eins der Halogenatome angeregt. Bevor es zur Reaktion gelangt, wird es jedoch i. allg. durch Stoß mit anderen Molekülen seine Anregungsenergie verloren haben, so daß es nicht notwendig ist, zwischen den beiden primär gebildeten Halogenatomen hinsichtlich des Reaktionsvermögens zu unterscheiden.

Die 2. Reaktion bestand in der Reaktion des Halogenatoms mit der betreffenden Kohlenstoffverbindung. Es bildet sich hierbei stets ein Radikal mit 3wertigem Kohlenstoff. Im Falle des Reaktionstypus I handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, bei der neben dem Radikal der betreffende Halogenwasserstoff bzw. die gemischte Halogen-

verbindung Hal-Hal' entsteht. Bei den Reaktionstypen II und III lagert sich das Halogenatom direkt an die Doppel- bzw. Dreifachbindung an.

Die 3. Reaktion ist die des Radikals mit einem Halogenmolekül. Es ist dies eine Austauschreaktion, bei der unter Rückbildung eines Halogenatoms, das die Kette fortführt, das Endprodukt entsteht.

Hieran schließen sich, je nach der Art der Halogene, bisweilen Rückreaktionen der Radikale und Atome mit den gebildeten Produkten und in jedem Falle die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen an.

Voraussetzung für den Reaktionsablauf, wie er geschildert wurde, ist völlige Abwesenheit von Sauerstoff. Anwesender Sauerstoff hemmt die Halogenierung — wenigstens immer dann, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt —, während gleichzeitig in vielen Fällen eine sensibilisierte Oxidation der Kohlenstoffverbindung auftritt. Der Einfluß des Sauerstoffs ist bedingt durch die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung des Sauerstoffs an das Radikal.

Im folgenden sollen nun zusammenfassend die Fortschritte geschildert werden, die in den letzten Jahren bei der Untersuchung derartiger Reaktionen erzielt wurden.

Eingeg. 1. Juli 1940. [A. 73.]

verbindung Hal-Hal' entsteht. Bei den Reaktionstypen II und III lagert sich das Halogenatom direkt an die Doppel- bzw. Dreifachbindung an.

Die 3. Reaktion ist die des Radikals mit einem Halogenmolekül. Es ist dies eine Austauschreaktion, bei der unter Rückbildung eines Halogenatoms, das die Kette fortführt, das Endprodukt entsteht.

Hieran schließen sich, je nach der Art der Halogene, bisweilen Rückreaktionen der Radikale und Atome mit den gebildeten Produkten und in jedem Falle die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen an.

Voraussetzung für den Reaktionsablauf, wie er geschildert wurde, ist völlige Abwesenheit von Sauerstoff. Anwesender Sauerstoff hemmt die Halogenierung — wenigstens immer dann, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt —, während gleichzeitig in vielen Fällen eine sensibilisierte Oxidation der Kohlenstoffverbindung auftritt. Der Einfluß des Sauerstoffs ist bedingt durch die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung des Sauerstoffs an das Radikal.

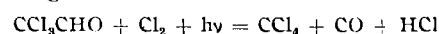
Im folgenden sollen nun zusammenfassend die Fortschritte geschildert werden, die in den letzten Jahren bei der Untersuchung derartiger Reaktionen erzielt wurden.

### I. Überführung einer C—H- in eine C—Hal-Bindung (Substitution).

a) Die Reaktionen des Chlors.

Hier ist die Chlorierung einer  $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ -Gruppe neu hinzugekommen<sup>3)</sup>. Um sicher zu sein, daß lediglich die Aldehydgruppe angegriffen wurde, wurde von Alexander u. Schumacher<sup>4)</sup> Trichloracetaldehyd (Chloral) ausgewählt.

Die Reaktion wurde zwischen 70° und 90° untersucht. Sie ist eine Kettenreaktion, die nahezu quantitativ gemäß der Bruttogleichung:



verläuft. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2] [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2}.$$

<sup>1)</sup> Arbeit I im folgenden als „I“ zitiert, H.-J. Schumacher, diese Ztschr. **40**, 613 [1936]. Siehe auch H.-J. Schumacher, X. Congresso Internazionale di Chimica Vol. IV, S. 464 [1939], im folgenden als Ia zitiert.

<sup>2)</sup> Siehe Ia, I. c. S. 406 ff.

<sup>3)</sup> Auf Grund vorläufiger Versuche kann ferner berichtet werden, daß die photochemische Chlorierung des Pentachloräthans zu Hexachloräthan unter den üblichen Bedingungen mit einer Quantenausbeute der Größenordnung 10<sup>9</sup> verläuft.

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. **44**, 57 [1939].